



**Schlussbericht**  
zum BMBF-Forschungsvorhaben

Förderkennzeichen: 03X0091M

**Verbundvorhaben**  
**UMSICHT**

**Abschätzung der Umweltgefährdung durch Silber-  
Nanomaterialien: vom chemischen Partikel bis zum  
technischen Produkt - Teilvorhaben OMPG**

**Ostthüringische Materialprüfgesellschaft für Textil und Kunststoffe mbH**  
**Breitscheidstraße 97**  
**07407 Rudolstadt**

Projektleiter: Dr. Frank Meister

Autoren und Projektwissenschaftler: Dr. Frank Meister

Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2010 bis 30.04.2013

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03X0091M gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Rudolstadt, 31.10.2013

gez. Dr. Frank Meister

.....  
Projektleiter

## Inhaltsverzeichnis

Lfd.-Nr.	Inhalt	Seite
	Inhaltsverzeichnis	1
	Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen	2
	Abkürzungsverzeichnis	3
	Zusammenfassung	4
	Abstract	4
1.	Aufgabenstellung	6
2.	Voraussetzungen, unter denen das FE-Vorhaben durchgeführt wurde	7
3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	8
4.	Wissenschaftlicher und technischer Stand an dem angeknüpft wurde	9
5.	Ergebnisse und Diskussion	11
5.1.	Eingesetzte Materialien und Methoden	11
5.1.1.	Untersuchungsmaterial	11
5.1.2.	Methoden	12
5.1.2.1.	Herstellung der Spinnlösungen	12
5.1.2.2.	Standardmethoden zur Lösungscharakterisierung	12
5.1.2.3.	Thermische Untersuchungen im Miniautoklav	13
5.1.2.4.	UV/VIS - Spektrometrie mit temperierbarer Küvette	13
5.1.2.5.	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	13
5.1.3.	Versuche zur Stabilisierung von mit Ag-NP modifizierten Spinnlösungen	14
5.2.	Bereitstellung von ersten Fasermustern	19
5.3.	Herstellung von Fasern im Technikum zur Garn- und Gestrickfertigung	20
5.4.	Charakterisierung der Spinnlösungen	23
5.5.	Fertigung von Faser mit hohem Ag NP – Gehalt	24
5.6.	Fertigung von Fasern mit Ag-NP sehr geringer Partikelgröße	26
5.7.	Alternative Fertigung und Maßstabsvergrößerung	27
5.8.	Zusammenfassung Faser-, Garn- und Flächenfertigung	29
6.	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	34
7.	Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	36
8.	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	36
	Literaturverzeichnis	37

## Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Abbildung-Nr.	Titel	Seite
1	Konzentration von Zersetzungsprodukten des NMMO im Destillat in Abhängigkeit vom Ag-Gehalt der Spinnlösungen	16
2	Druckanstiege aus isoperibolen Langzeitmessungen (140°C, 24 h) von Spinnlösungen (9% Cellulose) mit verschiedenen Ag-Zusätzen	17
3	Druckanstiege aus isoperibolen Langzeitmessungen (140°C, 24 h) von Spinnlösungen (9% Cellulose) mit 500 ppm Ag und Stabilisierung mit NaOH, NH <sub>2</sub> OH, GPE bzw. mit polymeren Stabilisatoren (ISDB, BSDB)	18
4	Extinktions-Zeitkurven von Spinnlösungen (9% Cellulose) mit Ag-Zusätzen und Stabilisierung mit polymeren Stabilisatoren (ISDB, BSDB) bei 120 °C, 400 nm	18
5	Vergleich Faser-Feststoff-Analyse (RFA) mit Methode Mikrowellenaufschluss und nachfolgende Flammen-AAS (MWA / F-AAS)	22
6	Onset-Temperaturen verschiedener Spinnlösungen	24
7	Mikrobild der Cellulose/EMIMAc-Lösung E20-25Ag-03 (Hellfeld, polarisiert, 10x)	26
8	Kleintechnische Versuchsanlage der OMPG	28

Tabelle-Nr.	Titel	Seite
1	Angewendete Methoden zur Lösungscharakterisierung	12
2	HPLC-Parameter	14
3	Messergebnisse Onset-Temperatur ( $T_{on}$ ), von Spinnlösungen (9 % Cellulose) mit und ohne Stabilisierung	16
4	Textilphysikalische Parameter verschiedener Fasermuster	20
5	Textilphysikalische Parameter verschiedener Fasermuster (großer Labormaßstab)	21
6	Messergebnisse der Silberbestimmungen	22
7	Messergebnisse der rheologischen Untersuchungen	24
8	Messergebnisse der rheologischen Untersuchungen einer 20%-igen Cellulose-Lösung in EMIMAc (theor. Gehalt an Ag NP in der Faser 5%)	26
9	Faserprüfwerte für mit TiO <sub>2</sub> und TiO <sub>2</sub> -Ag-Zusätzen	27
10	Im Teilvorhaben gesponnene und verarbeitete Formkörper (großer Labormaßstab)	29

11	Faservlieszusammensetzung und Ist-Silbergehalte (Sollgehalt = 100 mg/kg)	31
12	Ergebnisse zur Ag-GGK-Bestimmung der silberhaltigen Mischvliesstoffe	32
13	Ergebnisse der Voruntersuchungen zum Färben von Mischfaservliesen	33

## **Zusammenfassung**

Die antimikrobielle Ausrüstung von Textilstrukturen ist Stand der Technik. Neben der Nutzung von Silber kommen auch organische bzw. metallorganische Verbindungen zur Anwendung. Beim Einsatz von Silber sind eine Reihe unterschiedlicher Techniken, wie die Direkteinbringung von Silbernanopartikeln (Ag-NP) in die Fasermatrix, die Einarbeitung von submikronen, Ag-haltigen Glas- oder Zeolithpartikeln, die Imprägnierung mit Silbersalzen sowie die Beschichtung von Garnen oder Flächengebilden mit metallischem Silber bzw. reaktiven Ag-NP-Dispersionen bekannt. Allen Methoden ist die Wirkung des Silbers in Form von Ag<sup>+</sup>-Ionen gemein. Dazu sind eine ausreichende Faserhydrophilie und feuchte Umgebungsbedingungen erforderlich. Für eine permanente Wirkung muss zudem eine Nachlieferung aus Depotstrukturen möglich sein.

Das Teilvorhaben verfolgte die Aufgabe, die erforderlichen Fasern und Textilmuster zu entwickeln, diese im kleintechnischen Versuchsmaßstab zu fertigen und für die geplanten Untersuchungen realer Expositionsszenarien verfügbar zu machen.

Im Ergebnis wurden erstmalig Ag-NP haltige Cellulosefunktionsfasern mit Konzentrationen zwischen 170 und 740 ppm im großen Labormaßstab gefertigt. Eine Maßstabsvergrößerung in eine kontinuierliche, kleintechnische Versuchsfertigung scheiterte vorerst. Dennoch konnten ausreichende Mengen an Fasern erhalten werden, deren Feinheiten, feinheitsbezogene Faser- und Schlingenreißfestigkeiten und Faserdehnungswerte eine Mischgarnbildung und textile Flächenerzeugung gestatteten.

Eine Verwertbarkeit der Ergebnisse ergibt sich in zweierlei Hinsicht. Einerseits bietet die entwickelte Methodik zur Bestimmung der Ag-Konzentration und der Ag-Gleichgewichtskonzentration bei der Freisetzung eine Basis zum Ausbau des OMPG Dienstleistungsgeschäftes. Andererseits wird an den Arbeiten zur direkten Inkorporierung von Ag-NP angeknüpft, um die Wirtschaftlichkeit der Fertigung von antimikrobiell wirkenden Cellulosefunktionsfasern zu verbessern.

## **Abstract**

The anti-microbial finishing of textiles is state of the art. In the use of silver several approaches are known, as for instance the direct incorporation of silver nanoparticles (Ag-NP) or the incorporation of sub-micron silver containing glass or zeolite particles into synthetic fibre matrices, the impregnation by silver salts or the coating of threads

and fabrics by metallic silver or reactive Ag-NP dispersions. All approaches are sharing the action of silver as  $\text{Ag}^+$  ions. Sufficient fibre hydrophobicity and a subsequent delivery from a silver depot are needed for that purpose.

The subproject trailed the task to develop the needed amounts of fibre and fabric samples, to manufacture them at a semi-technical production scale and to make them available for intended investigation of exposition scenario.

As a result functional cellulose fibres containing 170 up to 740 ppm of silver were manufactured in a large laboratory scale.

A scale-up into a semi-technical scale failed, so far. Nevertheless, sufficient amounts of fibres could be obtained, which fineness, fibre tenacity and loop tenacity as well as fibre elongation did fit very well the preconditions of textile yarn and fabric manufacturing.

The usability of the delivered results serves from two ways. On the one hand side the developed analytical approaches for the evaluation of silver concentration and silver equilibrium concentration if silver is liberated offers a good basis for extension of OMPG's analytical service business. On the other hand side the investigations for direct incorporation of Ag-NP will continue in order to improve the economic efficiency of manufacturing of antimicrobial acting cellulose fibres in technical scale.

## 1. Aufgabenstellung

Das Teilvorhaben der OMPG verfolgte im Rahmen des Teilzieles 2 des Gesamtvorhabens die Aufgabe,

- die für eine Simulation des Gebrauchs von Verbrauchsprodukten (Textilien) erforderlichen, realen Textilprodukte zur Verfügung zu stellen,
- die spezifisch Textilmuster zu entwickeln,
- auf ihrer vorhandenen Pilotanlage zu fertigen und
- diese für die geplanten Untersuchungen zur Simulation realer Expositionsszenarien am Beispiel der textilen Kette von der Produktion bis zur Entsorgung verfügbar zu machen.

Zur Fertigung spezifischer Faser- bzw. Garnmuster mit unterschiedlichen Ag-NP-Typen und -Konzentrationen (Teilziel 1 des Gesamtvorhabens) sollten gefüllte Cellulosefunktionsfasern dienen, die man mittels des Direktlöseverfahrens (Lyocell-Verfahrens) zur Auflösung von Cellulose, der physikalische Modifizierung der erhaltenen Cellulosespinnlösung sowie deren Trocken-Nass-Verformung zu textilen Stapelfasern fertigen wollte. Die im Unterauftrag gebundene Kulmbacher Spinnerei GmbH wurde mit der Aufgabe betraut, aus den erhaltenen Fasern textile Mischgarne mit für die geplante textile Weiterverarbeitung typischen Garneigenschaften sowie Gehalten an Nanobiociden zu erzeugen.

Zur Charakterisierung der bereits in diesen Verarbeitungsstufen freigesetzten Ag-NP war zudem geplant, dass die OMPG die in den Fasern und Garnen detektierbaren Silbergehalte ermittelt und den Projektpartnern für deren Arbeiten zur Verfügung stellt.

Als Vergleich zu den mit Ag-NP gefüllten Cellulosefunktionsfasern sollten im kommerziellen Maßstab von der smartfiber AG Rudolstadt erzeugte und mit Silber ausgerüstete Lyocellfasern sowie daraus hergestellte Mischfasergarne in die Untersuchungen einzubeziehen.

Aufgrund der bekannten chemischen und thermischen Sensibilität des als Direktlösemittel für Cellulose genutzten N-Methylmorpholin-N-oxids (NMMO) galt es, vor Eintritt in die Trocken-Nass-Verformung Untersuchungen zur thermischen Stabilität der mit den unterschiedlichen Ag-NP modifizierten Spinnlösungen auszuführen.

Dabei sollten vor allem Rückschlüsse zum Einfluss der unterschiedlichen Fertigungstechnologien von Ag-NP auf die Verfahrensführung der Trocken-Nass-Verformung erarbeitet und so wichtige Hinweise auf einen sicheren Technologietransfer gegeben werden können.

## **2. Voraussetzungen, unter denen das FE-Vorhaben durchgeführt wurde**

Die OMPG ist Inhaberin wesentlicher Teile des Know-hows sowie technischer Ausrüstungen zur Realisierung eines kontinuierlich ausführbaren Direktlöseverfahrens für Cellulose im kleintechnischen Versuchsmaßstab. Darauf aufbauend waren gemeinsam mit der smartfiber AG die Verfahrensprinzipien zur Fertigung von Silbersalz dotierten Cellulosecompoundfasern entwickelt worden.

Wesentlicher Teil dieser Entwicklung ist die physikalische Inkorporation von fein gemahlenen Ionenaustauscherharzpartikeln auf der stofflichen Basis von vernetzten Polyacrylatcopolymeren. Zur Vermeidung der bekannten katalytischen Wirkungen von Schwermetallionen auf die chemische Zersetzung des Lösungsmittels NMMO war beabsichtigt, das aktive Biocid ( $\text{Ag}^+$ ) erst nach der abgeschlossenen Faserbildung und restlose Entfernung des NMMO mittels Ionenaustausch gegen  $\text{Na}^+$ -Kationen einzubringen. Die so entwickelten und in den Anlagen der smartfiber AG Rudolstadt produzierbaren Fasern enthalten bis zu 8.000 ppm Silber, das nach einem patentrechtlich geschützten Fixierungsschritt in einem sehr langen Zeitraum aus textilen Strukturen freigesetzt werden kann. Das Verfahren und die damit herstellbaren Cellulosefunktionsfasern wurden in einen technischen Maßstab überführt und standen zum Beginn des Vorhabens unter dem Markennamen *smartcell<sup>TM</sup> bioactive* in verschiedenen Fertigprodukten, wie z.B.

- Diabetikersocken der Firma Strumpfwerk Lindner GmbH sowie
- antibakteriellen *bluewish<sup>®</sup>*-Tüchern und
- *bluemagicball<sup>®</sup>* Waschhilfsmittel zur bioaktiven Ausrüstung von Textilien während der Maschinenwäsche,

als Eigenprodukte der smartfiber AG) zur Verfügung. Kennzeichnendes Merkmal dieser Fasern ist allerdings das völlige Fehlen von Ag-NP.

Im Teilvorhaben der OMPG sollte an diesen Arbeiten angeknüpft werden, aber nunmehr eine innovative Technologie zur direkten Erzeugung von mit Ag-NP gefüllten Cellulosefaserstoffen untersucht werden.



Anders als bisher war dafür beabsichtigt, Cellulose und die von den zuständigen Verbundpartnern zur Verfügung gestellten Ag-NP in ein und demselben Direktlöseschritt in eine modifizierte Spinnlösung einzubringen und diese mittels Trocken-Nass-Prozess zu textilen Stapelfasern mit typischen Faserfeinheiten von 1,7 bis ca. 5 dtex, Faserlängen bis maximal 40 mm, Faserfestigkeiten größer als 2,0 cN/dtex und Faserdehnungen größer als 10 % zu verformen.

Es sollten damit insbesondere wichtige Beiträge im Rahmen des Teilzieles 1, speziell der Teilaufgabe 1.2., und vor allem im Rahmen des Teilzieles 2, speziell der Teilaufgaben 2.1. und 2.2. des Gesamtvorhabens geleistet werden.

Die besondere Herausforderung bei einem solchen Vorgehen bestand darin, die technologischen Möglichkeiten zu identifizieren, die es gestatten, die mit Ag-NP gefüllten Lösungen technisch sicher (Beherrschung des technischen Risikos einer Ag<sup>+</sup>-katalysierten Lösungsmittelersetzung) und ökonomisch effizient (Begrenzung der NMMO-Verluste) zu Fasern verspinnen zu können.

### **3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Wissenschaftlich-technisch war zunächst darauf abgezielt, den Einfluss unterschiedlicher Ag-NP auf die Fertigungstechnologie sowie die antimikrobiellen Eigenschaften der Fasern zu studieren. Dabei galt es den Effekt von Größe, Gestalt und Zusammensetzung der Nanopartikel in Relation zu den verschiedenen Möglichkeiten einer Einbindung in die gewählte Fasermatrix aufzuzeigen. Aus den Erkenntnissen dieses Abschnittes sollten Rückschlüsse auf technologisch mögliche Mengenoptionen im Faser-, Garn- bzw. Flächenbildungsprozess abgeleitet werden.

Ein zweites wissenschaftlich-technisches Arbeitsziel ergab sich aus dem Technologie spezifischen Einfluss der eingesetzten Nanopartikel auf die chemische und thermische Stabilität des für die Direktauflösung bevorzugt eingesetzten Lösungsmittels NMMO. Hierbei sollte vor allem die Notwendigkeit einer Stabilisierung der im System eingesetzten Komponenten erforscht werden. Es war herauszuarbeiten, ob und in welchem Umfang bereits bewährte Stabilisatoren genutzt werden könnten bzw. neue Stabilisatoren gefunden werden mussten.

Ein drittes Arbeitsziel ergab sich aus der Tatsache, dass bereits antimikrobielle Cellulosefunktionsfasern gefertigt und in textilen Garn- bzw. Flächenkonstruktionen eingesetzt werden.

Gänzlich anders als im beantragten Vorhaben wird, wie eingangs bereits dargestellt, die wirksame Silberphase nach abgeschlossener Fadenbildung in einem finalen Veredelungsschritt in die netzwerkartigen Fasermatrix integriert. Im Rahmen der Projektarbeiten sollten bei den Partnern die Eigenschaften der so gefertigten mit den durch Inkorporierung von oder Beschichtung mit nanopartikulären Silber erhaltenen Fasern verglichen werden.

Abschließend sollten die mittels des innovativen technologischen Ansatzes zur Fasererzeugung erzeugten und mit unterschiedlichen Typen und Mengen an Ag-NP gefüllten Fasern in einem ersten textilen Verarbeitungsschritt zu Mischfasergarnen mit für den Einsatz angepasstem Silbergehalt verarbeitet und den für die textile Flächenbildung verantwortlichen Verbundpartner(n) zur Verfügung gestellt werden.

#### **4. Wissenschaftlicher und technischer Stand an dem angeknüpft wurde**

Die antimikrobielle Ausrüstung von Textilfasern, -garnen und Flächengebilden ist Stand der Technik. Neben der Nutzung von Silber- und Kupferverbindungen als Breitbandmikrobioziden kommen auch organische bzw. metallorganische Verbindungen zur antimikrobiellen Ausrüstung zur Anwendung.

Beim Einsatz von elementarem (Nano-)Silber sind eine Reihe unterschiedlicher Technologien, wie beispielsweise die Direkteinarbeitung von mehr oder weniger nanoskaligen Silberpartikeln in eine Fasermatrix (u.a. Trevira GmbH), die Einarbeitung von submikronen Silber haltigen Glas- oder Zeolithpartikeln und die Imprägnierung mit löslichen Silbersalzen sowie die physikalische oder chemische Beschichtung textiler Garn- oder Flächengebilde mit metallischem Silber bzw. reaktiven Nanosilberdispersionen bekannt.

Allen Methoden ist eine Wirkung des Silbers in Form von beweglichen  $\text{Ag}^+$ -Ionen gemein, wobei man davon ausgeht, dass die Silberionen durch eine Anlagerung an die Zellmembran entsprechender Mikroorganismen eine Kontrolle des Zellwachstums ermöglichen. Hierzu ist neben einer ausreichenden Faserhydrophilie vor allem das Vorhandensein von Feuchtigkeit oder anderen Reaktionspartnern zur Ausbildung von ionischen Strukturen an der Oberfläche der Silberschichten und -partikeln notwendig. Für eine permanente Wirkung über die gesamte Nutzungsdauer des Textils muss zudem eine „Nachlieferung“ einer ausreichenden Menge an Silber aus Depotstrukturen in oder auf dem Textil möglich sein.

In einer speziellen Lyocell-Technologievariante<sup>1-4, 8-10</sup> hat das TITK, der Mehrheitsgesellschafter der OMPG, die bereits eingangs beschriebene Möglichkeit zur Inkorporierung von Silbersalzen<sup>7</sup> in eine cellulosische Fasermatrix erforscht. Kernpunkt dabei ist, wie erwähnt, die Einarbeitung von mikronen Ionenaustauscherpartikeln<sup>5</sup> (IA-Partikel) in das Cellulosenetzwerk der Textilfasern. In einem abschließenden Veredelungsschritt werden die so gefertigten Funktionsfasern mit der erforderlichen Menge an Silbersalz beladen und textil zu Mischgarnen und weiter textilen Flächenkonstruktionen mit einem Anteil von 0,5 bis 2 % silberhaltigen Fasern verarbeitet, die über für einen typischen textilen Lebenszyklus ausreichend wirksamen Silbergehalt verfügen.

Die OMPG hatte die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Technologie gemeinsam mit dem TITK in größere Maßstäbe skaliert und für einen Transfer in den kommerziellen Maßstab bei der smartfiber AG ausentwickelt<sup>6</sup>. Dafür verfügt die OMPG über eine kleintechnische Versuchsanlage mit Nennkapazität von 10 t/a textiler Cellulosefunktionsfasern. Sie verfügt über Erfahrungen bei der Nutzung derartiger Funktionsfasern in permanent antimikrobiell ausgestatteten Textilien (Diabetikersocken, Neurodermitiswäsche, Unterwäsche, usw.), die gemeinsam mit Unternehmen aus der textilen Kette entwickelt und heute von der smartfiber AG, der Strumpffabrik Lindner GmbH und weiteren Textilunternehmen am Markt vertrieben werden.

Unabhängig davon hatte die OMPG in einem Vorläuferprojekt erste Grundlagenuntersuchungen ausgeführt, um geringe Mengen an Ag-NP direkt in eine Cellulosematrix einzubinden<sup>7</sup>. Auf Grund der Aktivierung der spontanen NMMO-Zersetzung ließen sich dabei allerdings nur Mengen bis maximal 100 ppm in die Cellulosefunktionsfasergarne inkorporieren. An diesen im Labormaßstab ausgeführten Arbeiten sollte angeknüpft und die Möglichkeit für eine Vergrößerung in einen kleintechnischen Versuchsmaßstab erarbeitet und bewertet werden.

Für die Ausführung der notwendigen chemisch-analytischen Untersuchungen verfügt die OMPG zudem über alle relevanten Methoden zur Erfassung von Rohstoff-Verunreinigungen, zur Bestimmung von Lösungsmittelresten im fertigen Formkörper, zur Bestimmung der Gehalte von Funktionaladditiven, wie beispielsweise antimikrobiell wirkendes Silber, in der Faser sowie zur Bestimmung der thermischen Labilität der (modifizierten) Cellulosespinnlösungen<sup>11-14</sup> mittels DSC oder Miniautoklav.

Sie besitzt aber nicht nur die erforderlichen Ausrüstungen und Analysengeräte, sondern ebenso das notwendige Humankapital, um die genannten Transferschritte sowie Analysenmethoden kompetent umzusetzen und auf neue FuE-Aktivitäten auszuweiten.

## **5. Ergebnisse und Diskussion**

In einem ersten Projektabschnitt wurden Lyocell-Spinnlösungen mit Nanosilber hergestellt und auf ihre thermische Stabilität untersucht.

### **5.1. Eingesetzte Materialien und Methoden**

#### **5.1.1. Untersuchungsmaterial**

Das Lösungsmittel *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid wurde als 50%-ige Lösung der Fa. BASF verwendet.

Als Cellulose kam ein Buchen-Sulfit-Zellstoff mit folgenden Eigenschaften zum Einsatz:

- $\alpha$ -Cellulose-Gehalt: 90,6 %
- Polymerisationsgrad (DP): 495
- Carboxylgruppen-Gehalt: 6,9  $\mu\text{mol/g}$
- Carbonylgruppen-Gehalt: 48,3  $\mu\text{mol/g}$
- Feuchtegehalt: 7,5 %.

Für die Stabilisierung der Spinnlösungen wurde einerseits eine von der Lenzing AG entwickelten Mischung<sup>15,17</sup>, bestehend aus einer Mischung von Natronlauge (NaOH), Hydroxylamin ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) und Gallussäurepropylester (GPE, Fa. Merck) und andererseits eine eigenständig entwickelte Mischung von polymergebundenen Stabilisatoren (Iminodiessigsäure- und Benzylamingruppen jeweils gebunden an ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, Abk. ISDB, BSDB; Fa. Bayer AG)<sup>18, 19</sup>.

Zur Lösungsmodifizierung wurden für erste Versuche poröse Ag-NP der BioGate AG, Bremen (poröse MicroSilver BG<sup>TM</sup>-Partikel mit Partikelgrößen von 80 bis 140 nm) verwendet<sup>19</sup>. Bei weiteren Untersuchungen wurden außerdem kolloidales NanoSilver BG<sup>TM</sup> mit Partikelgrößen von 5 bis 50 nm ebenfalls von der BioGate AG<sup>16</sup> sowie AgPURE<sup>TM</sup> W 10, mit Partikelgrößen < 20 nm vom Projektpartner RAS Regensburg und an  $\text{TiO}_2$  gebundene Ag-NP mit Partikelgrößen von Ag-NP 2 - 3 nm und  $\text{TiO}_2$ -Partikelgrößen von ca. 20 nm des IWT Bremen eingesetzt. Zu Vergleichszwecken kamen zudem  $\text{TiO}_2$ -NP mit einem Partikeldurchmesser von ca. 20 nm von der Firma Aldrich zum Einsatz.

### **5.1.2. Methoden**

#### **5.1.2.1. Herstellung der Spinnlösungen**

In der OMPG stehen Spinnapparaturen unterschiedlicher Größenordnung zur Verfügung. Beginnend bei einem Modellspinnstand zur Verarbeitung von geringen Spinnlösungsmengen im Grammbereich, einem Spinnstand mit einem Düsenblock für die Verspinnung von Lösungen zwischen einem und etwa 10 kg besteht die Möglichkeit der Verarbeitung von 50 kg Spinnlösung bis zur kontinuierlichen Verspinnung in einer versuchstechnischen Pilotanlage. Diese verfügt über einen Spinnbalken, welcher mit fünf Düsenaufnahmen versehen ist. Die Zuführung der Spinnlösung wird für jeden einzelnen Düsenkörper mit einer vorgeschalteten Zahnradpumpe dosiert.

Zur Verspinnung der Celluloselösungen nach dem Trocken/Nass-Spinnverfahren werden Segment- und Bausteindüsen eingesetzt, die mit einer großen Anzahl von Düsenbohrungen bei begrenzter Lochdichte ein Multifilamentspinnen erlauben. Verfahrensbedingt wird dabei die Celluloselösung durch Düsen in einen Luftspalt ausgespritzt und verzogen. Unmittelbar anschließend taucht die Lösungsfilamentschar in ein Wasserbad, wo durch Austausch des Lösungsmittels durch Wasser die Cellulose regeneriert und ein Filamentkabel entsteht, welches kontinuierlich abgezogen und weiter ausgewaschen und nachbehandelt werden kann. Durch Variation des Massendurchsatzes, der Abzugs- oder Spinnengeschwindigkeit wie auch der Düsenlochzahl können Spinnfäden unterschiedlicher Feinheiten hergestellt werden.

#### **5.1.2.2. Standardmethoden zur Lösungscharakterisierung**

**Tab. 1.** Angewendete Methoden zur Lösungscharakterisierung

<b>Parameter</b>	<b>Methode/Verfahren</b>	<b>Gerät</b>
Dynamische Viskosität	Nullscherviskosität	Rheometer "Rheostress 100", Temperiereinrichtung TC 500, Haake, Bezugstemperatur: 85°C
Durchschnittlicher Polymerisationsgrad (DP)	Kapillarviskosimetrie von Cuoxam-Lösungen	Automatisch registrierendes Ubbelohde-Viskosimeter AVR 370, Schott
Färbung (Extinktion)	Photometrie der Wasserextrakte 3g/9ml, bei 470 nm	UV/VIS-Spektrometer, Shimadzu
pH	pH-Messung mittels Glaselektrode	Wasserextrakt 3g/9ml

#### **5.1.2.3. Thermische Untersuchungen im Miniautoklav**

Das Sicherheitskalorimeter RADEX der Fa. SYSTAG<sup>19</sup> wurde für die thermischen Stabilitätsuntersuchungen der hergestellten Spinnlösungen verwendet. In einem früheren Projekt wurde die Anwendung dieser Geräteeinrichtung bezüglich Lyocell-Spinnlösungen ausführlich beschrieben<sup>18, 19</sup>. Prinzipiell sind zwei Arbeitsweisen möglich: dynamisch und isoperibol. Bei der dynamischen Arbeitsweise kann über die Messung der Temperaturdifferenz zwischen Mantel- und Proben temperatur zwischen exothermen und endothermen Reaktionen unterschieden werden. Über die Druckmessung werden Angaben zum Beginn der Zersetzungsreaktion (Onset-Temperatur) und zum Reaktionsverlauf erhalten. Für die entsprechende Untersuchung der Spinnlösung wurden ca. 2 g Probe eingewogen. Mit einer Heizrate von 0,75 K/min wurde von Raumtemperatur bis 300 °C aufgeheizt und anschließend die Temperatur für eine Stunde bei 300 °C belassen. Die Auswertung der Messungen erfolgte über die 1. Ableitung des Druckes nach der Zeit. Aus der Auftragung der abgeleiteten Druckkurve gegen die Temperatur wurde die Onset-Temperatur ( $T_{on}$ ) bei einem vorgegebenen Schwellenwert von 0,0002 bar/s bestimmt. Die isoperibolen Langzeitexperimente wurden bei 140 °C über 24 Stunden durchgeführt. Hier wurden ebenfalls die Ableitungen der Druckkurven über der Zeit ausgewertet. Die Zeit bis zum Erreichen des maximalen Druckanstiegs und die Höhe des Druckanstiegs wurden protokolliert.

#### **5.1.2.4. UV/VIS - Spektrometrie mit temperierbarer Küvette**

Mit der UV/VIS-Spektrometrie wurden temperatur- und zeitabhängige Veränderungen der Spinnlösung im Wellenlängenbereich 200-600 nm verfolgt und Extinktions-Zeit-Kurven aufgezeichnet. Die hierfür speziell konstruierte temperierbare Küvette ist unter<sup>7,8</sup> näher beschrieben. Temperatur- und zeitabhängige Änderungen der Extinktion wurden bei einer fest eingestellten Wellenlänge von 400 nm und einer Temperatur von 120°C gemessen.

#### **5.1.2.5. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)**

Für die Untersuchungen stand ein HPLC-Gerät mit Diodenarraydetektor UV 340 (DIONEX) zur Verfügung. Als Messlösungen dienten die während der Spinnlösungsherstellung gesammelten Destillate.

Die Proben wurden über einen Einwegspritzenfilter (0,45 µm) filtriert und direkt vermessen (Tab. 2).

**Tab. 2.** HPLC-Parameter

Säule:	Nucleogel RP100-8/150, 150 x 4mm, (Fa. Macherey-Nagel); 2 Säulen hintereinander geschaltet	
Fluss:	1 ml/min	
Temperatur:	35°C	
Wellenlänge:	200 nm	
Laufmittel:	Methanol / Wasser (0,05m Natrium(meta)borat-Tetrahydrat)	
Gradient (Methanol/Wasser):	0-6min	8% Methanol isokratisch
	6-25min	8-56% Methanol linear
	25-27min	56-100% Methanol linear
	27-45min	100% Methanol isokratisch
	45-46min	100-8% Methanol linear
	46-60min	8% Methanol isokratisch
Injektionsvolumen:	100µl	

### **5.1.3. Versuche zur Stabilisierung von mit Ag-NP modifizierten Spinnlösungen**

Für die Stabilisierungsversuche wurde in einem früheren Projekt<sup>19</sup> ein kleiner Laborreaktor konstruiert und von der PHOENIX Werkzeugbau GmbH Rudolstadt gefertigt. Die üblichen 1,5 kg-Ansätze der Pilotanlage können hier um den Faktor 10 verkleinert werden. So werden je Ansatz nur 10 - 15 g Cellulose, 200 - 250 g 50 %-iges NMMO, 0,1 - 1 g Nanosilber und maximal 1 g Stabilisatorgemisch verbraucht. Cellulose/NMMO-Lösungen erwiesen sich auf Grund der thermischen Instabilität des NMMO und dessen Reaktivität als Reaktionsmischungen mit einem erheblichen Gefährdungspotential.

Grund dafür können bereits eine kurzzeitige Temperaturerhöhung auf deutlich über 100 °C oder ein katalytischer Einfluss von Protonen und/oder Schwermetallionen sein, die in diesen Lösungen Verbindungen entstehen lassen, die exotherme Reaktionen mit teilweise autokatalytischem Charakter hervorrufen.



Zusatzstoffe können diese Reaktionen noch beschleunigen und damit die thermische Stabilität maßgeblich beeinflussen. Korngröße und Oberflächenstruktur zugesetzter Additivpartikel, pH-Wert der Lösung, chemische Struktur (Polymere, sterische Hinderung), funktionelle Gruppen ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ), Löslichkeit in NMMO,  $\text{H}_2\text{O}$  und ihre Wechselwirkungen mit Cellulose sind dabei die wesentlichsten Faktoren, die das Auftreten von gefährlichen Zersetzungsreaktionen auslösen können. Um mögliche Exothermien bzw. Explosionen zu vermeiden, ist eine effektive chemische Stabilisierung zur Verhinderung des Abbaus der Cellulose und des NMMO notwendig.

Das Einmischen von Ag-NP in Cellulose/NMMO-Lösungen stellt wegen der oben dargestellten Gefahren eine besondere Herausforderung für eine effektive Stabilisierung dar. Eine deutlich höhere antimikrobielle Wirksamkeit des Nanosilbers infolge der extrem großen Oberfläche geht einher mit erhöhter chemischer bzw. katalytischer Reaktivität, die sich direkt auf die thermische Stabilität der Spinnlösung auswirkt.

Um Fasern zu erhalten, die Gehalte an Ag-NP im Bereich von 0,01 bis 0,5 % enthalten, wurden Spinnlösungen mit Konzentrationen von 100 bis 1000 ppm porösem Nanosilber hergestellt.

Zur Stabilisierung wurden die unter Pkt. 5.1.1. beschriebenen Stabilisatoren verwendet. Die Beurteilung der Stabilität erfolgte im Vergleich zu Lösungen ohne Nanosilber und mit bzw. ohne Stabilisierungsreagenzien. Die Onset-Temperatur ( $T_{\text{on}}$ ), welche die erste thermische Aktivität in der Spinnlösung anzeigt, hat bei der Charakterisierung von Spinnlösungen die größte Bedeutung. Während sich die  $T_{\text{on}}$  einer unmodifizierten Spinnlösung von 149 °C bei der Verwendung von Stabilisatoren auf 158 °C erhöht, ist mit steigendem Silbergehalt eine Erniedrigung zu erkennen (Tab. 3).

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den anderen Lösungsparametern. Der Ausgangswert für den Polymerisationsgrad (DP) von 489 wird bei der stabilisierten Spinnlösung fast wieder erreicht, d.h. der Celluloseabbau kann durch eine geeignete Stabilisierung für unmodifizierte Spinnlösungen ausreichend minimiert werden.

Bei Zugabe von 1.000 ppm Ag kann es zu einer ca. 20 %-igen Abnahme des DP kommen. Die Viskosität der Spinnlösungen wurde unmittelbar nach ihrer Herstellung und nach einer sechsstündigen Temperierung bei 90°C gemessen (Viskositätsabnahme).

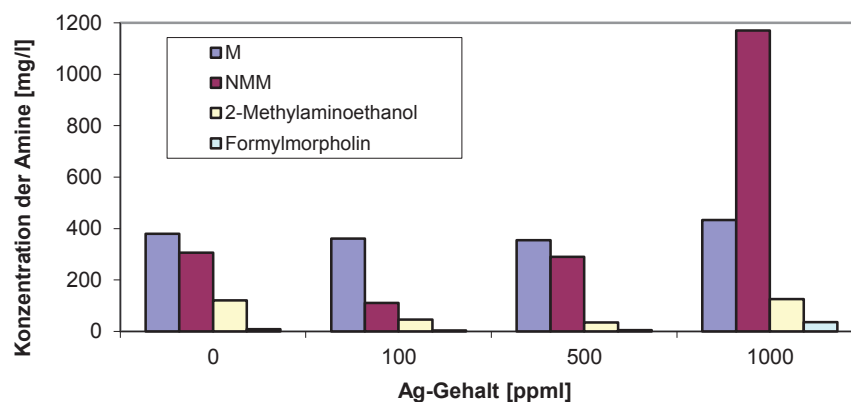


Dadurch kann das zeitliche Verhalten des Celluloseabbaus bei erhöhten Temperaturen charakterisiert werden. Im Vergleich zur Lösung ohne Zusätze ist bei den Ag-NP-modifizierten ein etwas geringerer Abbau zu verzeichnen. Dieses widersprüchliche Verhalten lässt sich nur dadurch erklären, dass die Methode der Viskositätsmessung für unmodifizierte Spinnlösungen kalibriert ist.

**Tab. 3.** Messergebnisse Onset-Temperatur ( $T_{on}$ ), von Spinnlösungen (9 % Cellulose) mit und ohne Stabilisierung

Konzentration von Nanosilber in der Spinnlösung [mg/l]	Stabilisierung	$T_{on}$ [°C]	Viskositätsabnahme	DP	Färbung
0	-	149	2,00	393	0,048
0	NaOH, NH <sub>2</sub> OH, GPE	158	1,16	483	0,030
100	-	148	1,60	-	0,050
500	-	148	1,64	-	0,052
1000	-	145	1,74	392	0,084
500	ISDB, BSDB	155	2,16	436	0,044
500	NaOH, NH <sub>2</sub> OH, GPE	152	1,12	479	0,497

Eine erhöhte Zunahme von chromophoren Zersetzungsprodukten wird durch die verstärkte Färbung des wässrigen Spinnlösungsextraktes angezeigt (vgl. Abbildung 1). Offensichtlich katalysieren die Ag-NP auch die Zersetzung der Cellulose zu monomeren Einheiten (Ketosen und Aldosen), die auf Grund ihrer Carbonyl- oder Carboxylgruppen zu Verfärbungen beitragen<sup>19</sup>.

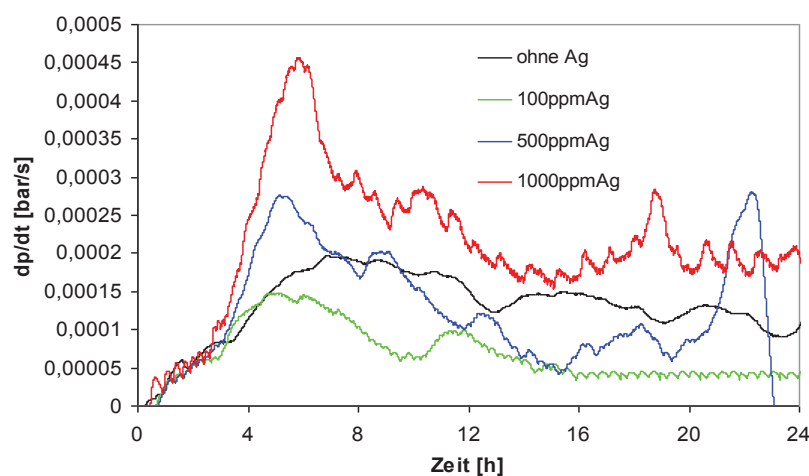


**Abb. 1** Konzentration von Zersetzungsprodukten des NMMO im Destillat in Abhängigkeit vom Ag-Gehalt der Spinnlösungen.

Bei der Anwendung der beiden Stabilisatormischungen wurden deren Konzentration und die möglichen Toleranzbereiche bezüglich der Ag-NP-Mengen optimiert. In Tab. 3 sind stellvertretend die Messergebnisse der stabilisierten Ag-Spinnlösungen mit 500 ppm Ag aufgeführt. Lösungen mit 1.000 ppm Ag konnten nicht zufriedenstellend stabilisiert werden. Beide Stabilisatormischungen führten zu einer Anhebung von  $T_{on}$ , wobei die Mischung mit den polymeren Stabilisatoren (ISDB, BSDB) mit 155 °C einen höheren Wert aufwies. Auch die Bildung von chromophoren Verbindungen wird unterdrückt. Jedoch sind das Viskositätsverhalten und der DP-Abbau deutlich schlechter als im Vergleich zur der Mischung mit NaOH,  $NH_2OH$ , GPE.

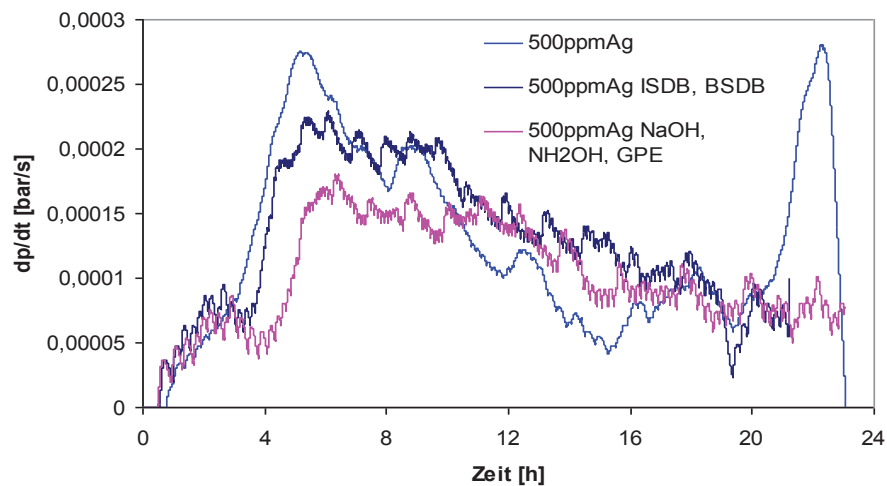
Die isoperibolen Langzeitmessungen bei 140 °C über 24 h zeigen eine Zunahme der Druckanstiege mit steigendem Ag-NP-Gehalt, was auf die Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten hinweist (Abb. 2).

Zwischen 5 und 7 h sind maximale Anstiege zu verzeichnen. Nach 22 bzw. 18 h zeigen die Lösungen mit 500 bzw. 1.000 ppm Ag ein zweites Druckmaximum. Dieses Verhalten deutet auf autokatalytische Reaktionen hin<sup>12, 18</sup>.



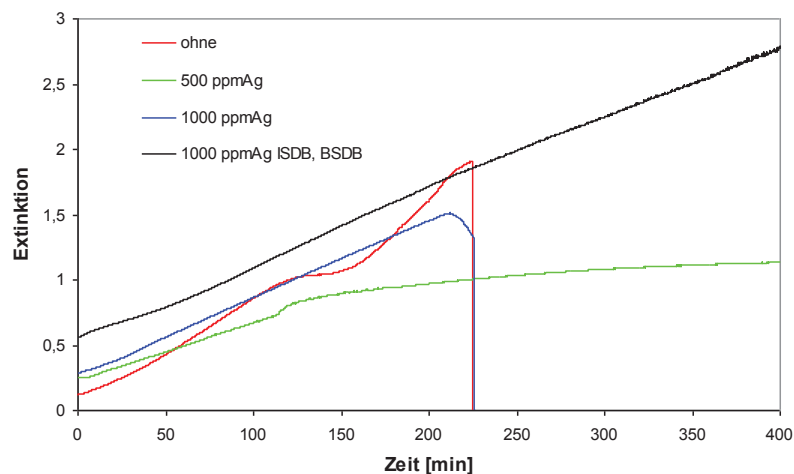
**Abb. 2** Druckanstiege aus isoperibolen Langzeitmessungen (140°C, 24 h) von Spinnlösungen (9% Cellulose) mit verschiedenen Ag-Zusätzen

Die stabilisierten Spinnlösungen zeigten ein, gegenüber der nicht stabilisierten Lösung abgeschwächtes Druckanstiegsmaximum nach ca. 5 h, jedoch kein zweites Maximum. Auch hier erwies sich die Stabilisierung mit NaOH,  $NH_2OH$ , GPE als die effektivere Methode (Abb. 3).



**Abb. 3:** Druckerhöhungen aus isoperibolen Langzeitmessungen (140°C, 24 h) von Spinnlösungen (9% Cellulose) mit 500 ppm Ag und Stabilisierung mit NaOH, NH<sub>2</sub>OH, GPE bzw. mit polymeren Stabilisatoren (ISDB, BSDB)

Mit Hilfe der UV/VIS-Spektrometrie wurden Extinktions-Zeit-Kurven aufgenommen. Die Spinnlösungen ohne bzw. mit 1.000 ppm Ag zeigten nach ca. 220 min eine sprunghafte Abnahme der Extinktion, was auf Entmischungsprozesse des ternären Systems von Cellulose, NMMO und Wasser zurückzuführen ist (Abb. 4).



**Abb. 4** Extinktions-Zeitkurven von Spinnlösungen (9% Cellulose) mit Ag-Zusätzen und Stabilisierung mit polymeren Stabilisatoren (ISDB, BSDB) bei 120 °C, 400 nm

Das Auskristallisieren der Cellulose setzte wegen der höheren Transparenz in der Messzelle die Extinktion herab. Die Lösung mit 500 ppm Ag verläuft über die vorgegebene Zeit von 400 min ohne abzubrechen, die Extinktion bleibt unterhalb von 1,0. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den vorangegangenen Untersuchungen. Eine Stabilisierung mit ISDB, BSDB der Lösung mit 1.000 ppm Ag ergibt einen Extinktionsverlauf, der über den der anderen Lösungen liegt, jedoch durchgehend verläuft.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine Stabilisierung von Spinnlösungen bis 500 ppm Nano-Ag möglich ist. Die Stabilisierung mit NaOH,  $\text{NH}_2\text{OH}$ , GPE erweist sich für diesen speziellen Fall als die bessere Alternative. Eine Übertragung der Laborbedingungen auf das technologische Niveau einer Pilotanlage ist somit gegeben.

## **5.2. Bereitstellung von ersten Fasermustern**

Für Voruntersuchungen beim Projektpartner Fraunhofer IME wurden 3 Fasermuster zur Testung der Methoden der Kläranlagensimulation sowie Diabetikersocken zur Freisetzung von Ag-NP aus Textilien dem Projektpartner Bremer Umweltinstitut zur Verfügung gestellt.

Bei den Fasern handelte es sich um folgende Muster:

Faser 1: SAP - Faser, unbeladen (Ausgangsfaser für die Produktion der smartcel<sup>®</sup> bioactive - Faser, enthält 11% Polyacrylat (SAP), welches über die Carboxylgruppen Silberionen binden kann),

Faser 2: smartcel<sup>®</sup>bioactive – Faser (produziert von der Smartfiber AG = SAP – Faser mit  $\text{AgNO}_3$  beladen,

Faser 3: Ag-NP – Faser, hergestellt im Technikum der OMPG mit 0,075 % Ag-NP (BioGate MicroSilver BG<sup>™</sup>, 80 - 140 nm).

Tab. 4 enthält die textilphysikalischen Parameter der drei Fasertypen. Die Werte der 2. Type entsprechen den Spezifikationsvorgaben der Produktion. Diese Fasern enthalten neben 10-12 % SAP ca. 0,5 – 0,8 % Silber, welches in einem zusätzlichen Verfahrensschritt als  $\text{AgNO}_3$  auf die Fasern aufgebracht wurde.

Sie werden mit einer Schnittlänge von 38-40 mm geliefert, besitzen einen bräunlichen Farbton, sind geruchlos und können in allen mittleren Tönen gefärbt werden.

Zum Vergleich dazu wurde eine Faser herangezogen, in die Ag-NP direkt in die Spinnlösung eingemischt wurden. Zur Messung der mikrobiologischen Eigenschaften und des Abriebs der Ag-NP war die Herstellung von Vliesen notwendig.

Für die Herstellung der Strümpfe wurden in einem früheren Projekt Ionenaustauscherfasern ersponnen und anschließend mit AgNO<sub>3</sub> beladen. Der Silbergehalt dieser Fasern liegt bei ca. 0,8 %. Diese Fasern wurden mit Baumwolle im Verhältnis 10/90 abgemischt und von der Fa. LINDNER zum Garn verarbeitet und auf Strickmaschinen zu Socken verarbeitet.

**Tab. 4:** Textilphysikalische Parameter verschiedener Fasermuster

Parameter		Faser 1	Faser 2	Faser 3
Feinheit	dtex	5,51	6,5 - 7,3	1,66
Reißkraft	cN	18,3	> 17	7,66
Reißkraft V	%	10,6	15	7,22
Dehnung	%	11,5	> 14	10,9
feinheitsbezogene Trockenreißkraft	cN/tex	33,1	> 23	46,4
feinheitsbezogene Schlingenreißkraft	cN/tex	2,7	> 5	11,1

### 5.3. Herstellung von Fasern im Technikum zur Garn- und Gestrickfertigung

Zur Bereitstellung geeigneter Fasermengen wurden fünf Chargen mit unterschiedlichen Ag-NP-Typen und Konzentrationen á 2,5 kg im Technikumsmaßstab produziert. Zur Verspinnung waren insgesamt dreimal 9 kg einer 11%-iger Celluloselösung in NMMO notwendig. Der pH-Wert der mit Ag-NP modifizierten Spinnlösungen wurde mit Natronlauge auf ca. 11 eingestellt und als Stabilisator kam ein Propylgallat/NH<sub>2</sub>OH-Gemisch zum Einsatz. Neben einer Referenzfaser ohne Ag NP wurden je ein Typ mit MicroSilver BG<sup>TM</sup>, 80 – 140 nm und mit AgPURE<sup>TM</sup> W 10 des Projektpartners RAS gefertigt. Durch die Optimierung des Massendurchsatzes, der Abzugs- und Spinnengeschwindigkeit wie auch der Düsenlochzahl konnten Spinnfäden sehr hoher Feinheiten von bis zu 1,5 dtex und 38 mm Schnittlänge erhalten werden. Das Spinnverhalten war in allen Versuchen sehr gut.

Entscheidend für einen stabilen Formgebungsprozess sind neben der Spinnlösungsqualität und -zusammensetzung konstant definierte klimatische Bedingungen im Luftspalt bei möglichst laminaren Strömungsverhältnissen in der Umgebung der Lösungsstrahlen.

Auf Grund dieser Bedingungen muss im Luftspalt ein konditionierter Luftaustausch aufrechterhalten werden, wodurch einerseits die zuführbare Luftmenge aus strömungstechnischer Sicht begrenzt wird, andererseits die Filamentschar nicht beliebig verdichtet oder geometrisch erweitert werden kann.

Die gemessenen textilphysikalischen Parameter deuten auf gute mechanische Eigenschaften mit hohen Festigkeiten und einer ausreichenden Dehnung hin (Tab. 5). Im Vergleich zur unmodifizierten Faser fällt die bestimmte feinheitsbezogene Trockenreißkraft bei den mit Ag NP-modifizierten Fasern leicht ab. Dieser für modifizierte Lyocell-Fasern typische Verlust liegt jedoch noch im akzeptablen Bereich, der eine Weiterverarbeitung zu Garnen gewährleistet.

**Tab. 5:** Textilphysikalische Parameter verschiedener Fasermuster (großer Labormaßstab)

Lfd. Nr.		1943	1944	1945	1946	1947
Parameter						
Ag NP-Typ		Referenz	BioGate MicroSilver	BioGate MicroSilver	RAS	RAS
Ag NP-Gehalt, theor.	%	-	0,05	0,1	0,025	0,05
Ag NP-Gehalt, gemessen	%	-	0,0348	0,0744	0,0176	0,0328
Feinheit	dtex	1,52	1,55	1,57	1,55	1,64
Dehnung	%	12	11,6	10,8	9,53	11,6
feinheitsbezogene Trockenreißkraft	cN/tex	45	40,4	39	36,5	38,6
feinheitsbezogene Schlingenreißkraft	cN/tex	12,9	11	11,1	11	12,5

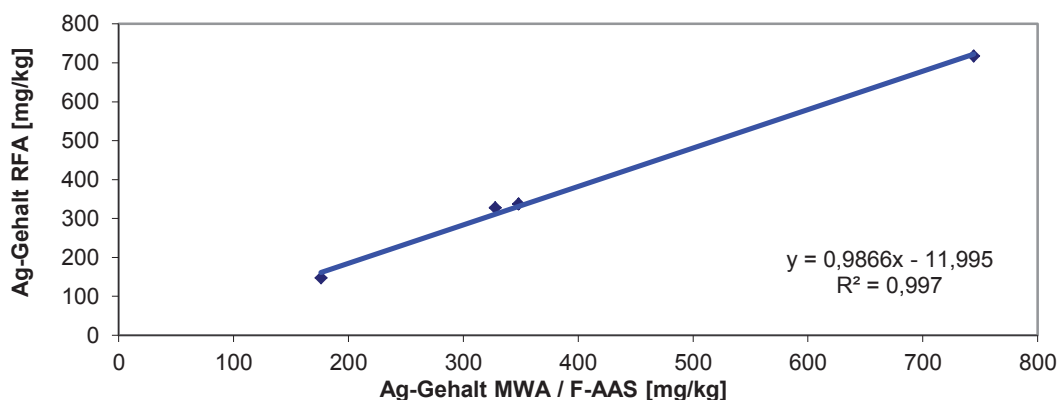
Die so gefertigten Fasern wurden auf den jeweiligen Silbergehalt untersucht (vgl. Tab. 6). Dabei wurden zwei unterschiedliche Bestimmungsmethoden angewendet: 1. Flammen-AAS (F-AAS) nach trockener Veraschung, und 2. Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) als Feststoff-Methode. Abb. 5 zeigt die sehr gute Korrelation beider Methoden.

**Tab. 6:** Messergebnisse der Silberbestimmungen

Fasern			1943	1944	1945	1946	1947
			Referenz	BioGate	BioGate	RAS	RAS
Gehalt, theor.		mg/kg	0	500	1000	250	500
Gehalt, Faserprobe 1	F-AAS	mg/kg	< 10	283	664	182	289
Gehalt, Faserprobe 2	F-AAS	mg/kg	11	349	746		308
Gehalt, Faserprobe 3	F-AAS	mg/kg	12	412	823	170	386
Gehalt, gemessen, Mittelwert	F-AAS	mg/kg	11	348	744	176	328
WFR		%		69,6	74,4	70,4	65,5
Gehalt, Faserprobe 1	RFA	mg/kg		340	630	160	280
Gehalt, Faserprobe 2	RFA	mg/kg		310	750	140	290
Gehalt, Faserprobe 3	RFA	mg/kg		360	770	140	410
Gehalt, gemessen, Mittelwert	RFA	mg/kg		337	717	147	327
WFR		%		67,3	71,7	58,7	65,3

Der Vorteil der F-AAS liegt eindeutig in der besseren Bestimmungsgrenze von 5 mg/kg gegenüber 100 mg/kg der RFA. Gerade beim Verschneiden der Silber-Fasern mit anderen Fasern müssen Gehalte von < 100 mg/kg sicher zu analysieren sein.

Während der Lösungsherstellung und des Spinnens kommt es erwartungsgemäß zu einem Verlust an Ag-NP, wie die Wiederfindungsrate (WFR) bestätigt. Es zeigte sich, dass die Wiederfindungsrate (WFR) der Fasern mit den porösen Ag-NP etwas über denen der Fasern mit kolloidalen Ag-NP liegt. Beide Silber-Spezies wurden vor der Lösungsherstellung direkt auf den Zellstoff gegeben, um Verluste weitestgehend zu vermeiden. Möglicherweise führt die kleinere Korngröße der Ag-NP zu stärkeren Adhäsionen an den Reaktoroberflächen?



**Abb. 5:** Vergleich Faser-Feststoff-Analyse (RFA) mit Methode Mikrowellenaufschluss und nachfolgende Flammen-AAS (MWA / F-AAS)

Die erhaltenen Fasern wurden der Leinefelder Textilwerke GmbH zur Garnherstellung übergeben. Zusätzlich wurde eine Fasertypen der Fa. Smartfiber AG (smartcel® bioactive – SAP – Faser mit  $\text{AgNO}_3$  beladen) in die Untersuchungen einbezogen. Die Weiterverarbeitung der Garne zu Gestriicken erfolgte bei der Fa. Nagel Textil GmbH.

#### **5.4. Charakterisierung der Spinnlösungen**

Für die Optimierung der Faserherstellung war eine umfangreiche Untersuchung der Spinnlösungen unabdingbar. Dabei standen die rheologischen (Tab. 7) und thermischen Untersuchungen (Abb. 6) im Vordergrund. Zur Beschreibung des Lösungszustandes der visko-elastischen Spinnmassen im molekularen Bereich eignen sich die Nullscherviskosität sowie das Deformations- bzw. Relaxationsverhalten (komplexe Viskosität, Speicher- und Verlustmodul, mittlere Verweilzeit, usw.). Veränderungen dieser Parameter deuten einerseits auf veränderte Molmassen der Cellulose hin, die im Extremfall ein Verspinnen dieser Lösungen unmöglich machen und andererseits auf die Änderung des Verformungsverhaltens im genutzten Trocken-Nass-Spinnprozess.

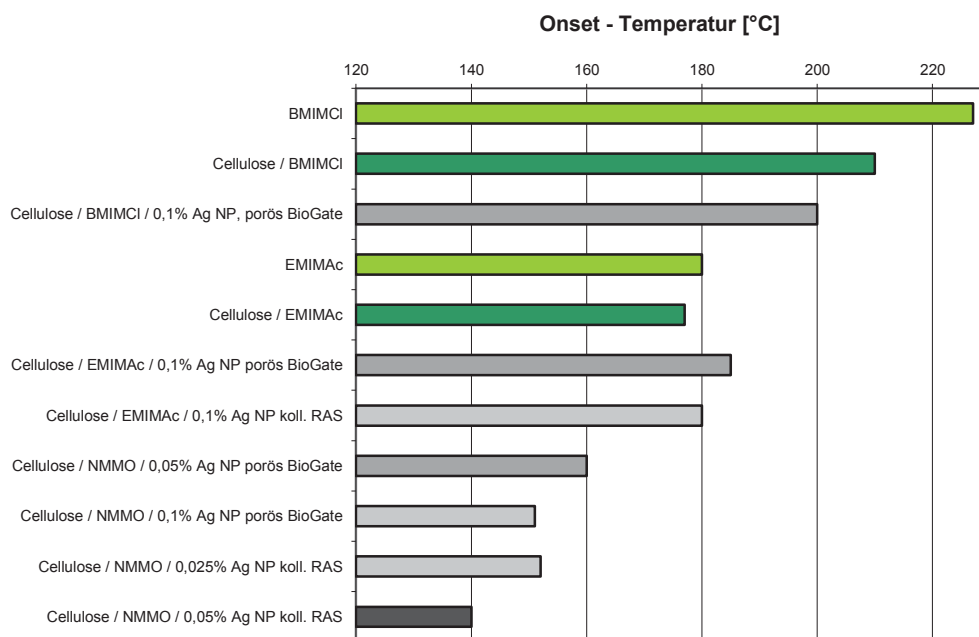
In den vorliegenden Ag-NP-modifizierten Lösungen konnten keine wesentlichen Veränderungen gegenüber der unmodifizierten Spinnlösung erkannt werden, was hauptsächlich auf die relativ geringen Gehalte an Ag-NP zurückzuführen ist, aber auch darauf hindeutet, dass mit den zugesetzten Mischungen  $\text{NaOH}/\text{NH}_2\text{OH}/\text{GPE}$  bzw. den polymergebundenen Stabilisatoren eine ausreichend gute Stabilisierung gelingt. Dies wird durch die Messungen des DP in der Faser bestätigt. Die Werte liegen bei ca. 570. Bei einem Ausgangswert von 615 bedeutet dies eine Abnahme von weniger als 10 %, ein für den Lyocell-Prozess akzeptabler Wert.

Bei den thermischen Untersuchungen zeigte sich, dass die Onset-Temperaturen ( $T_{\text{on}}$ ) durch die Zugabe von Ag NP zu tieferen Temperaturen driften. Je kleiner die Korngröße, umso geringer sind die Temperaturen, bei denen erste thermische Aktivitäten, verbunden mit einem Druckanstieg, auftreten. Die Lösung 1947 (0,05 % Ag NP i. d. Faser) mit kolloidalem Silber besitzt nur eine Onset-Temperatur von 140 °C. Hier sind weitere Untersuchungen für eine verbesserte thermische Stabilisierung notwendig, da die Erhöhung des Ag NP-Anteils in der Faser eines der Projektziele ist (vgl. 1.2.2.4).



**Tab. 7:** Messergebnisse der rheologischen Untersuchungen

Faserbezeichnung		1943	1944	1945	1946	1947
Lösungs-Nr.		1938	1939	1940	1941	1942
Parameter						
Ag NP-Typ		Referenz	BioGate	BioGate	RAS	RAS
Ag NP-Gehalt i.d. Faser, gem.	%	-	0,0348	0,0744	0,0176	0,0328
Nullscherviskosität (85°C)	Pas	9932	10420	8860	11050	11560
Winkelgeschwindigkeit (cross over)	rad/s	1,5	1,43	1,65	1,4	1,47
Speichermodul (cross over)	Pa	2136	2228	2019	2066	2205
Plateaumodul	Pa	23960	24100	21800	22900	23700
Uneinheitlichkeit (rheologisch)		3,7	3,7	4,1	4,3	4,5
Relaxationszeit $\lambda_m$ bei $H_m^*$	s	14,1	12,8	14,4	14,8	15,3



**Abb. 6:** Onset-Temperaturen verschiedener Spinnlösungen.

### 5.5. Herstellung von Faser mit hohem Ag NP – Gehalt

Wie eingangs erwähnt, konnte festgestellt werden, dass eine Erhöhung des Gehaltes an Ag-NP in der Faser schwierig ist.

Bei der Verwendung anderer Lösungsmittel als NMMO besteht allerdings die Möglichkeit, eine höhere Onset-Temperatur zu erreichen.

Dafür existieren in der OMPG seit ca. 7 Jahren Erfahrungen mit Ionischen Flüssigkeiten (Ionic liquids, ILs)<sup>20,21</sup>.

Ihre herausragenden Material- und Lösemitteleigenschaften haben das Interesse als „grüne“ Lösungsmittel rasant ansteigen lassen<sup>22</sup>. Gerade mit ihrer hohen Polarität, den niedrigen Schmelzpunkten sowie ihren niedrigen Dampfdrücken bieten sie sich als Lösemittel zur Anwendung in technischen und textilen Prozessen an. Vor allem die effiziente Auflösung von Cellulose in ILs, deren homogene Derivatisierung, die physikalische Umformung zu Fasern, Partikeln und anderen Formkörpern sowie die Anwendung und Entwicklung prozessbegleitender Analysenmethoden ist Gegenstand der Forschung<sup>23,24</sup>. Besonders bewährt als Celluloselösungsmittel haben sich die Imidazolium basierte ILs, wie beispielsweise 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat (EMIMAc) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIMCl).

Wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist, liegen die Onset-Temperaturen der Celluloselösungen in BMIMCl bei über 200°C, die der EMIMAc-Lösungen um 180°C. Damit ist das Sicherheitsfenster zwischen Verarbeitungs- und beginnender Zersetzungstemperatur deutlich erweitert.

Weitere Untersuchungen betrafen daher Lösungen zur Herstellung von Fasern mit Ag-NP im höheren Prozentbereich. Als Ziel der Einarbeitungsuntersuchungen wurden ca. 5 % anvisiert, um der Bitte der Projektpartner nach Fasern mit hohen Gehalten nachzukommen. Die vom Fraunhofer IME genutzte Methode zur Simulation der Entsorgungssituation in Kläranlagen verlangt den Einsatz von 1 g Faser mit ca. 50 mg Ag-NP. Dies entspricht ziemlich genau einem Gehalt von 5 % Ag-NP in der Faser.

Zur Herstellung einer solchen Faser wurde EMIMAc verwendet. Die rheologischen Daten, die in Tab. 5 zusammengestellt sind, entsprechen denen von 20%-igen, unmodifizierten EMIMAc-Lösungen und sollten einen guten Spinnprozess gewährleisten.

Jedoch zeigt das Mikrobild (Abb. 7) Ansammlungen von agglomerierten Ag-NP-Partikeln, durch die Spinnstörungen aufgrund einer Verstopfung der Spinndüse und wegen Fadenabrissen vorprogrammiert sind.

Der Spinnversuch bestätigte diese Erwartungen und lief selbst bei Nutzung optimaler Verformungsbedingungen, wie z.B. 100 µm-Düse mit 30 Einzelkapillaren, einer Spinnmassestemperatur von 105 °C erwartungsgemäß sehr schlecht.

Die Lösung besaß kaum ein Fadenziehvermögen. Im Verlaufe des Versuches kam es trotz Temperaturerhöhung zu einem starken Druckanstieg, möglicherweise durch den Aufbau eines Filterkuchens aus zurückgehaltenen, agglomerierten Partikeln vor der Düse. Die wenigen, erhaltenen Fasern wurden auf ihren Silbergehalt geprüft. Er betrug 2 %, was einer Wiederfindungsrate von 40% entspricht.

**Tab. 8:** Messergebnisse der rheologischen Untersuchungen einer 20%-igen Cellulose-Lösung in EMIMAc (theor. Gehalt an Ag NP in der Faser 5%)

Versuch		E20-25Ag-03
Nullscherviskosität (85°C)	Pas	20660
Winkelgeschwindigkeit (cross over)	rad/s	2,53
Speichermodul (cross over)	Pa	7247
Plateaumodul	Pa	37000
Uneinheitlichkeit (rheologisch)		4,1
Relaxationszeit $\lambda_m$ bei $H_m^*$	s	6,2
Häufigkeit $H_m^*$ bei $\lambda_m$	Pas	3870
rel. Häufigkeit $H^*$ bei $\lambda \sim 85$ s	%	41



**Abb. 7:** Mikrobild der Cellulose/EMIMAc-Lösung E20-25Ag-03 (Hellfeld, polarisiert, 10x)

## 5.6. Herstellung von Fasern mit Ag-NP sehr geringer Partikelgröße

Weiterführende Untersuchungsaktivitäten betrafen die Einarbeitung von an nanopartikulärem TiO<sub>2</sub> gebundenen Ag-NP. Deren Partikelgrößen waren im Bereich von 2-3 nm. TiO<sub>2</sub> und Ag lagen im Masseverhältnis von ca. 94/6 vor.

Daraus folgt ein Füllgrad beim Zusatz von 10 % TiO<sub>2</sub>/Ag-NP von ca. 0,6 % Ag in der Faser. Für die Optimierung dieser Spinnversuche wurde auf Grund der zunächst geringen zur Verfügung stehenden Mengen nur reines TiO<sub>2</sub> mit Partikelgrößen von ca. 20 nm verwendet. Beide Materialien wurden in Cellulose/NMMO-Lösungen eingebracht und zu Fasern verarbeitet. Die Onset-Temperaturen der modifizierten Lösungen lagen bei Inkorporation von reinen TiO<sub>2</sub>-NP bei 161 °C und bei der Einbindung des mit Ag-NP belegten TiO<sub>2</sub> bei nur noch 154 °C. Die erhaltenen Fasern besaßen geringere mechanische Festigkeiten, die allerdings nicht allein mit den erhöhten Gehalten an zugesetzten Additivmengen erklärt werden konnten (vgl. Tabelle 9). Vielmehr scheint ein matrixschädigender Einfluss des TiO<sub>2</sub> nicht völlig auszuschließen sein. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieses Projektes keine weiteren Versuche mit diesem Additiv ausgeführt.

**Tabelle 9:** Faserprüfwerte für mit TiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>-Ag-Zusätzen

<b><u>Spinnfaserprüfung:</u></b>		<b>VR110721</b>	<b>VR110741</b>
<b>Additivzusatz (10 % bezogen auf Cellulose)</b>		TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -Ag
<b>Faserfeinheit</b>	dtex	1,56	1,71
<b>Reißfestigkeit, konditioniert</b>	cN/tex	35,6	34,5
<b>Reißdehnung, konditioniert</b>	%	15,0	14,2
<b>Schlingenreißkraft</b>	cN/tex	11,2	14,3
<b>Wasserrückhaltevermögen</b>	%	63,8	64,5

### 5.7. Alternative Fertigung und Maßstabsvergrößerung

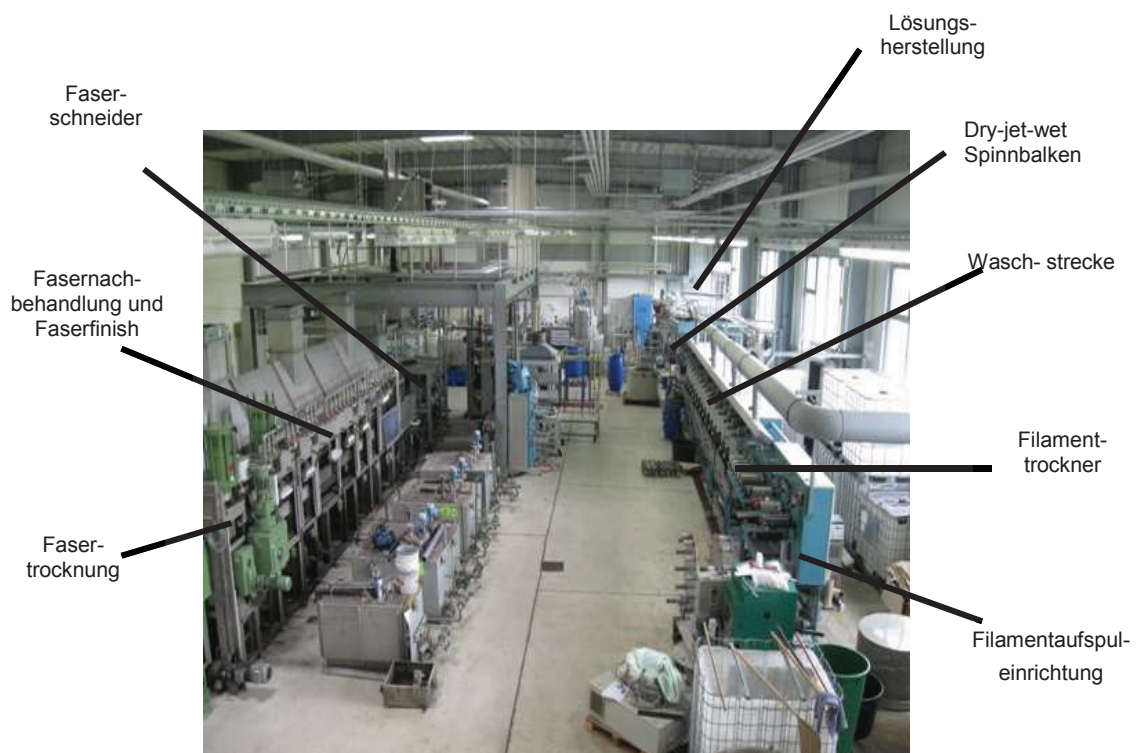
In einem ersten Schritt zur Maßstabsvergrößerung wurden Fasermuster mit den genannten Ag-Additivgehalten bis in den diskontinuierlichen Technikumsmaßstab gefertigt und für textile Verarbeitungsuntersuchungen bereitgestellt.

Aufgrund der deutlich verkürzten Verweilzeiten im Verformungsschritt wurde für die Fertigung textiler Flächen alternativ ein bei der OMPG etabliertes Direktspinnvliesverfahren zur Trocken-Nass-Verformung von Lyocell-Spinnlösungen (Nanoval-Prozess) erprobt und für die Gewinnung von Mustern textiler Flächen genutzt.

Auch in die erhaltenen Vliesstoffe wurde Ag-NP-Mengen zwischen 0,025 und 0,05 % eingebracht.

Die Vliesstoffe wiesen nach Fertigung, Nachbehandlung und Trocknung die für silberhaltige Textilien typische grau bis schwach braune Verfärbung auf und wurden zur Untersuchung der Waschpermanenz dem Projektpartner HIT sowie für Freisetzungsuntersuchungen an die Verbundpartner UBA, Bremer Umweltinstitut und Fraunhofer IME übergeben.

In einem weiteren Schritt zur Maßstabsübertragung der Fasererspinnung wurde versucht, die in der OMPG vorhandene, kleintechnische Versuchsanlage, die im Gegensatz zu den bisherigen Arbeiten auch eine kontinuierliche Faserfertigung ermöglicht, für die Bereitstellung von Fasermustern nutzbar zu machen. Zu diesem Zweck konnte eine Fasernachbehandlungseinheit (siehe Abbildung 8) an die bereits bestehende kontinuierliche Filamentspinnereinrichtung angebaut werden, die nunmehr auch die Erspinnung von Funktionsfasern in marktüblicher Faserqualität und -aufmachung ermöglicht.



**Abb. 8:** Kleintechnische Versuchsanlage der OMPG

Eine kontinuierliche Faserfertigungskampagne über mehr als drei Tage schlug jedoch aufgrund einer allmählich zunehmenden Lösungsmittelersetzung fehl und wurde

vorzeitig abgebrochen. Der Lösungsmittelzerfall machte sich im zunehmenden Auftreten markant riechender, aminischer Zersetzungsprodukte in der gesamten Anlage bemerkbar. Spinnlösungen und Fasern waren durch eine starke schwarz-braune Verfärbung gekennzeichnet und konnten nur bedingt weiterverarbeitet werden.

## 5.8. Zusammenfassung Faser-, Garn- und Flächenfertigung

Für eine gute textile Verarbeitbarkeit mussten im Teilvorhaben Celluloselösungen in NMMO mit etwa 0,5 % Ag-NP gefüllt und zu textilen Stapelfasern mit Faserfeinheiten um 1,7 dtex, Faserlängen von maximal 40 mm, Faserfestigkeiten größer als 2,0 cN/dtex und Faserdehnungen größer als 10 % geformt werden (vgl. Tabelle 10).

**Tabelle 10:** Im Teilvorhaben gesponnene und verarbeitete Formkörper (großer Labormaßstab)

Parameter		Referenz-faser	Faser 2	Faser 3	Faser 4 / 6	Faser 5 / 7	Spinn-vlies 1	Spinn-vlies 2
Ag-Additiv		ohne	BioGate	BioGate	RAS	RAS	RAS	RAS
Ag-Gehalt, soll	%	-	0,05	0,1	0,025	0,05	0,025	0,05
Ag-Gehalt, ist	%	-	0,035	0,074	0,018 / 0,017	0,033 / 0,035	0,018	0,033
Feinheit	dtex	1,5	1,6	1,6	1,6 / 1,7	1,6 / 1,7	-	-
Dehnung	%	12	12	11	10 / 10	12 / 11	-	-
feinheitsbezogene Trockenreißkraft	cN/tex	45	40	39	36 / 39	39 / 38	-	-
feinheitsbezogene Schlingenreißkraft	cN/tex	13	11	11	11 / 12	12 / 12	-	-

In den frühen Projektphasen war der Bearbeitungsfokus auf die technologischen Möglichkeiten der Einbindung von Ag-NP (BioGate und RAS) in eine Lyocell-Spinnlösung, auf deren Einfluss auf die thermische Stabilität des verwendeten NMMO und auf die Verspinnbarkeit der Celluloselösung gerichtet.

Im letzten Projektabschnitt standen vor allem die Höherskalierung der Fertigungstechnologie und die Weiterverarbeitbarkeit zu Flächengebilden und

Faservliesstoffen im Mittelpunkt der Aktivitäten. Dabei sollten Fasern mit möglichst hohen, aber technologiekonformen Ag-NP-Gehalt gefertigt werden, um Wirtschaftlichkeit und Wirksamkeit ausgewogen zu gestalten.

Wie in den vorangegangenen Abschnitten Berichtes diskutiert, zeigte sich jedoch, dass eine Einbindung von mehr als 50 ppm im Fall von Ag-NP-Dispersionen und von mehr als 100 ppm im Fall von kolloidalen Ag-Mikrodispersionen technisch nicht sicher beherrscht werden kann. Auch in die erzeugten Spinnvliesstoffe ließen sich nur Ag-NP-Mengen zwischen 0,025 und 0,05 % einbringen. Ein Austausch des herkömmlichen Lösungsmittels NMMO gegen eine thermisch und chemisch stabilere ionische Flüssigkeit, wie beispielsweise 3-Ethyl-1-Methylimidazoliumacetat (EMIMAc) machte es im Labormaßstab zwar möglich, eine Celluloselösung herzustellen, die bis zu 2 % Ag-NP enthielt. Limitierende Faktoren sind dabei jedoch der starke Anstieg der Spinnlösungsviskosität durch die Wirkung der Ag-NP, der wegen der beginnenden Zersetzung des organischen Kations bei Temperaturen um 130 °C nicht ausreichend über die Erhöhung der Spinn temperatur ausgeglichen werden kann, führte zu einem abrupten Anstieg der Lösungsviskosität an der Spinndüse und schließlich zu einem sehr unsicheren Spinnprozess.

Weitere Aufgabe im letzten Projektabschnitt war es zudem, die im Gleichgewicht aus den gefertigten Fasern freisetzbaren Silberionengehalte zu bestimmen und daraus wiederum Schlussfolgerungen zur textilen Garn- bzw. Flächenkonstruktion abzuleiten.

Der entscheidende Vorteil von  $\text{Ag}^+$ -Ionen gegenüber anderen bakterizid wirkenden Metallkationen ist die weitest gehende Unempfindlichkeit von humanen Zellen gegenüber Silber. Aus den Arbeiten von Thurman et al.<sup>25</sup> ist allerdings bekannt, dass bereits eine Konzentration von 0,01 - 1 mg/l Silber eine ausreichende, wachstumshemmende Wirkung gegenüber Bakterien besitzt. Die Wirkkonzentration gegenüber Bakterien liegt somit um mehrere Zehnerpotenzen unterhalb der Wirkkonzentration für den Menschen. Damit lässt sich erklären, weshalb schwerlösliche Verbindungen wie Silberchlorid, aber auch metallisches Silber in Gegenwart von Luftsauerstoff bakterizid wirken. Bei letzterem kommt es durch die Bildung von Silberoxid zur Entstehung von genügend Silberionen, die freigesetzt werden können.

Bakterizid wirkende Konzentrationen können aus kolloidalem Silber oder Ag-NP durch die große Oberfläche schnell erreicht werden. Auch massive



Silberoberflächen, wie z.B. Silberbesteck, -münzen oder -schmuck, zeigen bei Abwesenheit von Sulfidionen oder Luftsauerstoff ausreichende bakterizide Wirkungen.

Für den angestrebten Einsatz in textilen Flächengebilden müssen die Fasern zu Mischgarnen mit definiertem Silbergehalt verarbeitet werden. Für die Vorbereitung der Verarbeitung zu (Misch-)Garnen und textilen Flächen unter industrienahen Bedingungen galt es, in Voruntersuchungen im Labormaßstab Erkenntnisse zur Mischbarkeit mit konventionellen Faserstoffen, zu den erreichbaren Gleichgewichtskonzentrationen an Silber und die Permanenz der Silbergehalte unter Färbebedingungen zu erhalten. Dazu wurde modellhaft Mischfaservliesen eingesetzt. Für die Mischfaservliesbildung werden die ersponnenen Fasertypen im Labormaßstab mit konventionellen Tencel®-Fasern (1,3 dtex Feinheit / 38 mm Stapellänge) zu Faservliesen mit einheitlicher Silberkonzentration abgemischt. Es waren Silbergehalte von 100 mg je kg Vlies angestrebt (vgl. Tabelle 11).

**Tabelle 11:** Faservlieszusammensetzung und Ist-Silbergehalte (Sollgehalt = 100 mg/kg)

<b>Faservliestypen</b>	<b>Faseranteile [%]</b>	<b>Silbergehalte [mg/kg]</b>
<b>Faser 4</b> + Tencel®	77 23	100,30
<b>Faser 6</b> + Tencel®	77 23	100,28
<b>Faser 5</b> + Tencel®	64 36	99,50
<b>Faser 7</b> + Tencel®	64 36	100,00

Zunächst öffnet man dazu die silberhaltigen Fasern, schichtet die Silberfasern mit Tencel®-Fasern im Mischbett im jeweils benötigten Mischverhältnis und legt dieses der Laborkrempel vor.

Auf der Laborkarte erfolgte nach inniger Vermischung die Florbildung und nach Kreuzlegung die Vernadelung des Mischfaservlieses. Je Variante wurden etwa 500 g Vlies gefertigt.



Zur Ermittlung der Wiederfindungsraten (WFR) für Silber wurden jeweils  $0,1 \pm 0,001$  g des zu untersuchenden Vliesstoffmusters in einem bei mindestens 700 °C ausgeglühten Quarztiegel eingewogen, trocken verascht und mittels Flammen-AAS der Silbergehalt vermessen.

Für eine ausreichende bakterizide Wirkung sollte die Gleichgewichtskonzentration (Ag-GGK) der Mischfaservliese an  $\text{Ag}^+$ -Ionen in wässriger Umgebung (ebenso wie später bei daraus hergestellten, textilen Garnen oder Flächen) höher als 0,1 mg/l sein. Zu deren Bestimmung wurden jeweils etwa 1 g Vliesstoff genau eingewogen und in einem Becherglas mit 15 ml bidestilliertem Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ , bidest.) versetzt, so dass das Faservlies eben überschichtet war. Die Füllhöhe wurde mit einem Strich markiert. Nach 30 Minuten presste man die Fasern ab und überführte die Flotte in ein Probengläschen. Die Proben wurden zur Stabilisierung mit 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt. Die abgepressten Fasern gab man zurück ins Becherglas und füllte anschließend bis zur Markierung mit  $\text{H}_2\text{O}$  bidest. auf. Nach weiteren 30 Minuten verfuhr man, wie zuvor beschrieben (vgl. Tabelle 12. Die Silbergehalte der 5 so gewonnenen Proben pro Mischvlies wurden so mittels F-AAS bestimmt.

**Tabelle 12:** Ergebnisse zur Ag-GGK-Bestimmung der silberhaltigen Mischvliesstoffe

Faservliesstoff	Silbergehalte [mg/l]				
	1. Probe	2. Probe	3. Probe	4. Probe	5. Probe
Typ 1 (Faser 4)	0,20	0,41	0,39	0,20	0,17
Typ 2 (Faser 6)	0,27	0,52	0,44	0,33	0,23
Typ 3 (Faser 5)	0,37	0,62	0,51	0,48	0,33
Typ 4 (Faser 7)	0,39	0,63	0,56	0,49	0,36

Wie zu erwarten war, zeigte sich hier eine geringfügige Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen vom Silbergehalt des Materials. Dennoch erreichten auch die Vliesstoffe mit geringerem Silbergehalt in allen Fällen die als bakterizid eingestufte Konzentration von 0,1 mg/l sicher.

Als zusätzliche Anforderung für textile Anwendungen war die Färbbarkeit der erhaltenen Mischfaservliese zu berücksichtigen.

Zur Klärung der Möglichkeiten wurden die erzeugten Mischfaservliese mit einem Sollwert von 100 mg Silber/kg mit ausgewählten Reaktivfarbstoffen unter definierten Bedingungen behandelt, um einerseits die Färbbarkeit und andererseits den Silberverlust in Folge des Färbeprozesses modellhaft beurteilen zu können.

Zur experimentellen Umsetzung wurde eine mit dem im Unterauftrag gebundenen Garnhersteller und -färber abgestimmte Färbeprozedur an den gefertigten Mischvliesstoffen erprobt.

Gewählte Farbstoffe: Levafix Marineblau E-BNA  
 Basilen Blau F-BTM  
 Levafix Marineblau E-2R  
 Drimaren Brillantblau K-BL

Färbe- und Hilfsstoffe: 50 g/l Na<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)  
 2 g/l Na<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)  
 0,5 ml Natronlauge 38°Be/l  
 6 % Farbstoff

Färbeverlauf: Vorlauf 10 min. bei 20-25 °C mit Natriumcarbonat, Zugabe Farbstoff, nach 10 min. Natriumsulfat, 10 min. verweilen, dann Aufheizen mit 1 °C/min. auf 40 °C, 30 min. bei 40 °C, Zugabe Lauge, 60 min. bei 40 °C färben

Nachbehandlung: 1. Bad 2 g/l anionenaktives Waschmittel, 20 min. bei 40 °C, Spülen warm + kalt

Trocknen: Wärmeschrank, 80 °C

Die erhaltenen Färbeergebnisse sind zufriedenstellend. Die Silberdotierung beeinflusste das Färbeergebnis kaum. Die interessierenden Silbergehalte wurden mittels F-AAS bestimmt und sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

**Tabelle 13:** Ergebnisse der Voruntersuchungen zum Färben von Mischfaservliesen

Mischfaservlies	vor Vorbehandlung [mg/kg]	nach Vorbehandlung [mg/kg]	nach Färben [mg/kg]	Ag-GGK [mg/l]
Typ 2 (Faser 4)	100,30	97,84	98,06	0,28
Typ 1 (Faser 6)	100,28	97,21	98,56	0,26
Typ 3 (Faser 5)	99,50	96,89	97,41	0,21
Typ 4 (Faser 7)	100,00	97,05	97,79	0,23

Die Ergebnisse zeigten, dass die Silbergehalte der untersuchten Mischfaservliese gegenüber den nicht vorbehandelten Proben kaum Veränderungen bezüglich Silbergehalt und Ag-GGK aufwiesen.

Auch nach der Modellfärbung verblieben die Ag-GGK oberhalb der als antimikrobiell wirksam angesehenen Konzentration von 0,1 mg/l.

In Versuchsausspinnungen bei der Leinefelder Textilwerke GmbH (seit 2010 Spinnereipartner des Unterauftragnehmers Kulmbacher Spinnerei GmbH) wurden Mischgarne aus der ersponnenen Ag-NP haltigen Faser (Faser 6) und Baumwolle gebildet und daraus von der Nagel Textil GmbH die in Abbildung 9 dargestellte textile Fläche gebildet. Nachteil auch der mit Ag-NP dotierten Fasern ist, dass aufgrund der chemischen Eigenschaften des Silbers keine reinweiße Ware erhalten werden kann. Alle uni bzw. hell eingefärbten Flächen zeigen den typischen „Melange-Effekt“.



**Abbildung 9:** Gestrick aus Ag-NP- und Baumwollfasern

Die Gestricke wurden zur Bewertung der Ag-NP-Kontamination in applikationsnahen Wasch- und Anwendungsuntersuchungen den Projektpartnern übergeben.

## **6. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Im Rahmen der Teilprojektarbeiten wurden erstmalig Ag-NP haltige Cellulosefunktionsfasern mit typischen Silberkonzentrationen zwischen 170 (Soll: 250 ppm RAS) bis 740 ppm (Soll: 1.000 ppm MicroSilver BG<sup>TM</sup>) bis in einen kleintechnischen Versuchsmaßstab entwickelt. Neben kommerziell erhältlichen Nanopartikeldispersionen des Projektpartners RAS (Partikeldurchmesser: < 20nm) wurden dafür auch auf nanoskaligen TiO<sub>2</sub>-Partikel fixierte Ag-NP des IWT Bremen (Partikeldurchmesser: TiO<sub>2</sub> ≤ 20 nm, Ag-NP ≈ 2-3 nm) und ebenfalls kommerziell erhältliche, poröse MicroSilver BG<sup>TM</sup>-Partikel von der BioGate AG Bremen (Partikeldurchmesser 80 bis 140 nm) genutzt.

Die Fasern zeigten allesamt die typische grau-braune Verfärbung, die bereits von der Entwicklung von silberhaltigen Cellulosefunktionsfasern mit dem Markennamen smartcell™ bioactive bekannt war.

Durch die Einbringung der Nanopartikel wurden die Onset-Temperaturen von nicht stabilisierten Cellulose-NMMO-Lösungen in unterschiedlichem Ausmaß soweit erniedrigt, dass eine Maßstabsvergrößerung unter geltenden Sicherheitsaspekten nicht möglich erschien. Bei der Stabilisierung der Spinnlösungen mit NaOH/PGE/NH<sub>2</sub>OH bzw. Styrol-Divinylbenzol-Copolymer gebundenen Iminodiessigsäure- und Benzylamingruppen konnten Verformungsuntersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab nahezu problemlos ausgeführt werden. Dabei konnte festgestellt werden, dass die modifizierten Spinnlösungen neben der Fasererspinnung auch für die Erzeugung von Direktvliesen (Meltblown-Verfahren) genutzt werden können.

Eine weitere Maßstabsvergrößerung in eine kontinuierliche, kleintechnische Versuchsfertigung scheiterte vorerst an einer über drei Tage zunehmenden Lösungsmittelersetzung, die sich deutlich über ansteigende Geruchsbildung von markant riechenden aminischen Zersetzungsprodukten bemerkbar machte.

Dennoch konnten ausreichende Mengen an Fasern erhalten werden, deren Feinheiten (1,5 - 1,7 dtex), feinheitsbezogenen Faser- und Schlingenreißfestigkeiten (35 bis 40 cN/tex bzw. > 10 cN/tex) und Faserdehnungswerte (> 10 %) eine sichere Mischgarnbildung und textile Flächenerzeugung mittels Rundstrickverfahren gestatteten.

Der Nutzen der Arbeiten liegt zunächst vor allem darin begründet, dass es mit Hilfe der ausgeführten Untersuchungen gelungen ist, ausreichende und reproduzierbare Mengen an Textilien zu fertigen, deren Fasern mit Ag-NP gefüllt waren. Dies ermöglichte die anspruchsvollen Untersuchungen der Projektpartner zur Bestimmung und Evaluierung des Gefährdungspotenzials von Ag-NP haltigen Textilien im Vergleich zu den mit Ag-NP beschichteten bzw. ausgerüsteten Textilien. Ohne den Berichten der Projektpartner vorzugreifen, war damit eine massive Absenkung des Freisetzungspotenzials für die eingesetzten Nanopartikel gegeben, was sicherlich zu einer Objektivierung der Gefahrenszenarien und damit zu einer wissenschaftlich fundierteren Empfehlung für die Anwendung von Ag-NP für die Produktion von antimikrobiellen Textilien in der Industrie führen wird.

Eine Verwertbarkeit der Ergebnisse ergibt sich in mancherlei Hinsicht. Einerseits bietet die im Rahmen der Projektarbeiten entwickelte Methodik zur Bestimmung der Silberkonzentration in Fasern und der Gleichgewichtskonzentration bei seiner Freisetzung aus Fasern, Garnen und Textilien eine wertvolle Basis zum Ausbau des von der OMPG betriebenen Analytikdienstleistungsgeschäftes.

Andererseits kann an den Arbeiten zur direkten Inkorporierung von Ag-NP in den Faserquerschnitt angeknüpft werden, um die Wirtschaftlichkeit der Fertigung von antimikrobiell wirkenden Cellulosefunktionsfasern zu verbessern. Das bisherige Verfahren, das von einer Einbindung fein gemahlener Ionenaustauscherharzpartikel (IAH-P) und nachfolgender Beladung der erhaltenen Fasern mit Silbersalzlösungen ausgeht, offenbart trotz einer Reihe von Vorteilen insbesondere durch verbleibende IAH-P auch technologische Schwächen, die einer Lösung bedürfen. Zudem wird durch den nachfolgenden Beladungsschritt zusätzlicher Kostenaufwand induziert. Hier könnte bei Lösung der im Projekt aufgezeigten Probleme die Direkteinarbeitung einen interessanten Ansatz vermitteln.

## **7. Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Aus den FuE-Aktivitäten im Themenfeld sind weitere Ansätze (z.B. die Infiltration von wässrigen Metallsalzlösungen in die Faseroberfläche einer Cellulosematrix bei gleichzeitiger Reduktion zu Metall-NP<sup>26, 27</sup>) bekannt geworden, die allerdings nur bei deutlich niedrigeren NP-Konzentrationen und geringerer Waschpermanenz funktionieren und somit keine Einschränkung der eigenen Arbeiten bedeuten.

Zudem gibt es vielversprechende Bestrebungen, die Ausrüstung mit bakterizid wirkenden Metallsalzen auf der Garn- bzw. Textiloberfläche auszuführen. Dafür wurden verschiedene Ausrüstungschemikalien entwickelt und erprobt. Die im Rahmen der Anwendungs- und Waschuntersuchungen gefundene Permanenz reicht bis zu 10 typischen Haushaltswaschprozessen und hat eine deutliche erhöhte Freisetzungsrate von Silber zur Folge.

## **8. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse**

Bisher wurden keine Publikationen zu den Ergebnissen der Projektarbeiten veröffentlicht. Diese sind in den entsprechenden Textilmedien für das kommende Frühjahr geplant.

## Literatur

- [1] Meister, F.; Gersching, D.; Melle, J.: ALCERU-thermosorb - an innovative, active thermo-regulating cellulose fibre; Chemical Fibres International 06/2005
- [2] Stark, A.; Kosan, B.; Ondruschka, B.; Heinze, Th.; Meister, F.: Cellulose - Alles kein Hexenwerk - Smarte Lösungen für innovative Celluloseprodukte; Labor and more 02/06 62-63
- [3] Ondruschka, B.; Stark, A.; Heinze, Th.; Kosan, B.; Meister, F.: Reiß- und schlingenfest - Ionische Flüssigkeiten: prozessinhärente Sicherheit in der Cellulosederivatisierung und -verformung; CIT plus 4 (2006) 2-3
- [4] Michels, Ch.; Kosan, B.: Beitrag zur Struktur von Lyocellfasern, ersponnen aus Aminoxidhydraten bzw. ionischen Flüssigkeiten; Lenz. Ber. 86 (2006) 144-153
- [5] Büttner, R.; Knobelsdorf, C.; Markwitz, H.: ALCERU<sup>®</sup> silver - A new ALCERU fibre with Versatile Application Potential; Lenz. Ber. 85 (2006) 131-136
- [6] Wendler, F.; Graneß, G.; Büttner, R.; Meister, F.; Heinze, T.: A Novel Polymeric Stabilizing System for Modified Lyocell Dopes; J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics 44 (2006) 1702-1713
- [7] Wendler, F.; Meister, F.; Montigny, R.; Wagner, M.: A New Antimicrobial ALCERU Fibre with Silver Nanoparticles; Fibres & Textiles in Eastern Europe. 15, No. 5-6 (64-65): 41-45
- [8] Köhler, S.; Liebert, T.; Schöbitz, M.; Schaller, J.; Meister, F.; Günther, W.; Heinze, T.: Interaction of Ionic Liquids with Polysaccharides; Macromol. Rapid Commun. 28 (2007), 2311-2317
- [9] Kosan, B.; Michels, C.; Meister, F.: Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids; Cellulose 15 (2008) 59-66
- [10] Kosan, B.; Nechwatal, A.; Meister, F.: Cellulose multi-component fibers from ionic liquids; Chem. Fibres International 4 (2008) 234-236
- [11] Konkin A.; Wendler F.; Meister F.; Roth H.-K.; Aganov A.; Ambacher, O.: N-Methylmorpholine-N-oxide ring cleavage registration by ESR under heating conditions of the Lyocell process; Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 69A/3: 1053-1055
- [12] Wendler F.; Kolbe A.; Kraft J.; Einax, J. W.; Heinze, T.: Thermal stability of Lyocell solutions: Experimental and Modeling using Cluster analysis and Partial Least Squares Regression; Macromol. Theory & Simul. 17/1: 32-38
- [13] Dorn, S.; Wendler, F.; Meister, F.; Heinze, T.: Interactions of Ionic Liquids with Polysaccharides. 7: Thermal investigations of cellulose/N-methylmorpholine-N-oxide solutions; Macromol. Mat. Eng. 293 (2008) 907 – 913
- [14] Wendler, F.; Konkin, A.; Heinze, T.: Studies on the Stabilization of Modified Lyocell solutions; Macromol. Symp. 262 (2008) 72-84

- [15] Kalt W., Männer J., Firgo H. 1993. Form- bzw. Spinnmasse enthaltend Cellulose. EP 0670917
- [16] Internetseite der Fa. Bio-Gate AG: <http://www.bio-gate.de/>
- [17] Kupr T., Gefahren systematisch erarbeiten, Schweizer Maschenmarkt 7 (1990)
- [18] Wendler F. 2004. Entwicklung von Verfahren zur Stabilisierung von modifizierten Lyocellspinnlösungen, Abschlussbericht, BMWi 94/02
- [19] Wendler F., Graneß G., Heinze T. 2005. Characterization of autocatalytic reactions in modified Lyocell dopes by thermal analysis and UV/VIS spectroscopy. Cellulose 12, 411-422
- [20] Kosan B., Michels, Meister F. 2008. Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids. Cellulose 15, 59-66
- [21] Wendler F., Persin Z., Stana-Kleinschek K., Reischl M., Ribitsch V., Bohn A., Fink H.-P., Meister F. 2011. Morphology of Polysaccharide Blend Fibres shaped from NaOH, N-methylmorpholine-N-oxide and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. Cellulose 18/5: 1165-1178
- [22] P. Wasserscheid, T. Welton, „Ionic Liquids in Synthesis“ (2008), 2nd, completely revised and enlarged edition, WILEY-VCH, Weinheim
- [23] R. P. Swatloski, R. D. Rogers, J. D. Holbrey, PCT Patent 2003, WO 03/029329
- [24] Liebert T., Heinze T. 2008. Interactions of Ionic Liquids with Polysaccharides: 5. Solvents and reaction media for the modification of cellulose. Bioresources 3(2): 576-601
- [25] Thurman, R. B., und Gerba, C. P: „The molecular mechanisms of copper and silver in disinfection of bacteria and viruses“; CRC Critical Reviews in Environ. Contr. 18, (1989), 295-315
- [26] H. E. Soliman *et al.*: Direct Incorporation of Ag<sup>0</sup> in Cellulose by Sorption of Ag<sup>+</sup> from Aqueous Solution, Journal of Cleaner Production, DOI: 10.1016 / j.jclepro.2012.08.038
- [27] H. E. Soliman *et al.*: Copper Inclusion in Cellulose Using Sodium D-gluconate Complexes, Carbohydrate Polymers 90 (2012) 1345 – 1352

